铜造锍熔炼过程重金属烟尘特性及结瘤控制技术进展

谭少松',马帅',樊友奇'2,朱金鑫',陈世梁'

(1. 安徽工业大学冶金工程学院,安徽 马鞍山 243002;2. 安徽工业大学冶金减排与 资源综合利用教育部重点实验室,安徽 马鞍山 243002)

摘要:造锍熔炼作为火法炼铜的核心工序之一,其处理过程产生携带有大量含 Cu、Pb、Zn、As 等有害 重金属烟尘及高 SO₂浓度的高温烟气。工业上,受烟气系统各部位温度场和气氛改变的影响,烟尘性质会逐渐 变化,并在重力和静电场作用下与烟气逐步分离。部分高温烟尘会粘附于上升烟道和余热锅炉内壁或换热管 上,形成坚硬的结瘤物,造成锅炉换热效率降低、气流通道口截面减小等问题,增加了有害重金属烟尘的环境 污染风险及连续化生产成本。因此,研究铜冶炼过程烟尘排放特性及粘结行为,开发新型烟尘结瘤控制技术成 为行业关注的焦点。本文综述了不同铜冶炼工艺中烟气处理系统各个阶段的烟尘及结瘤物物性特征,归纳解析 其成分、物相变化规律及结瘤形成机理,对比分析了工业上现有结瘤控制技术现状,并做出评述及提出相关建议。

关键词:铜造锍熔炼;烟尘;重金属;结瘤

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.02.024 中图分类号: TD982;TF811 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)02-0150-09

铜是国民经济发展不可缺少的基础材料,也 是重要的战略物资。全世界约 80% 的铜均通过铜 精矿火法冶炼生产^[1],造锍熔炼作为火法冶炼的核 心工序之一,主要包括闪速熔炼和熔池熔炼,产 出熔融冰铜(Cu₂S·FeS)、炉渣、及夹带有毒有 害重金属元素烟尘的高温烟气。高温烟气进入烟 气处理系统中进行除尘和净化^[2],通常包括上升烟 道、(下降烟道)、余热锅炉、静电除尘器等部 分^[3-4],以同步实现高温烟气余热回收和重金属烟 尘高效净化。

烟尘自造锍熔炼炉进入烟气处理系统后,大颗粒烟尘逐渐重力沉降,细颗粒烟尘团聚长大,部分烟尘在余热锅炉的入口、辐射段和对流段的内壁(受热面)上沉积,形成半熔融状或致密坚硬的结瘤物^[5-6],难以破碎清除,对熔炼炉正常运行产生系列不利影响:如余热锅炉入口温度升高,换热效率降低;使气流通道口截面积减小,烟气流速加快,SO₂烟气回收效率降低;烟尘分离效率变差,增加了 SO₂和有害重金属烟尘污染的

风险等^[7-8]。

烟尘粘结的机理和烟道结瘤控制技术开发一 直是国内外研究人员和冶炼企业关注的焦点。为 了抑制烟道结瘤物的产生,工业上通常从原料成 分控制、工艺条件调节、末端去除等方面进行综 合调控。虽然在一定程度上缓解了结瘤物的积累 速率,但结瘤物仍然需要定期停炉爆破清除,烟 尘结瘤的问题尚未得到有效解决。国内外研究人 员对烟尘的性质及结瘤物控制技术开展了较多的 研究,但在烟尘性质、粘结机理及结瘤控制技术 的发展方面,尚无系统性综述,业界对于结瘤控 制的关键点尚未形成统一认识。基于此,本文拟 通过对近年来众多研究工作的梳理,总结归纳铜 冶炼过程中烟尘和结瘤物的成分、物相特征,解 析烟尘性质变化规律与结瘤物形成过程的机理, 同时对现有铜熔炼炉结瘤物控制方法进行比较和 评价,以促进结瘤控制技术的完善和新技术的开 发,实现铜冶炼烟气中重金属烟尘的高效净化 分离。

收稿日期: 2021-01-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(51404004)

作者简介: 谭少松(1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为火法冶金烟尘形成与结瘤控制。

通信作者: 樊友奇(1981-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为火法冶金过程理论基础及技术研究。

1 造锍熔炼烟尘及结瘤物成分与物相 特点

烟尘自熔炼炉进入烟气处理系统后,大颗粒 烟尘逐渐重力沉降,同时细颗粒烟尘的团聚长 大,并在余热锅炉的入口、辐射段和对流段的内 壁上进行沉积,形成半熔融状结瘤物,冷却后质 地坚硬、致密、难以破碎清除。

1.1 烟尘性质

造锍熔炼过程中的烟尘成分受到入炉物料 (铜精矿、造渣熔剂、返料等)成分及比例的影 响,主要由 Cu、Pb、Zn、As等有害重金属元素 组成^[9]。烟尘来源有两种形式:机械夹带和化学反 应形成^[10-11],前者是烟气气流所携带的铜精矿及中 间产物固体小颗粒和小液滴;后者是铜精矿中的 小部分铜和自身夹杂的 Pb、As等杂质在高温氧 化、硫化环境下形成的化合物。然而由于各个冶 炼厂的铜精矿品位、炉型结构、熔炼条件的不 同,导致烟气中的 SO₂ 浓度、烟尘含量、物相组 成等均有一定差异。表 1 为烟气净化系统不同位 置烟尘典型化学组成,由表 1 可知,烟尘中除 Cu、Fe 元素外,还夹杂着 Pb、Zn、As等易挥发 性杂质元素,不同冶炼炉烟尘元素种类大致相 同,但含量有明显区别。从图 1 中可知,同一冶 炼炉,烟尘由上升烟道流动至静电除尘器过程 中,由于 Cu、Fe 元素大颗粒的沉降,使其在烟尘 中的含量逐渐降低,而 Pb、Zn、As等易挥发性杂 质元素以气体形式进入烟气中,随温度的降低不 断从烟气中冷凝析出,使其在烟尘中的含量升 高; S、SiO₂含量变化不明显。

表 1 烟气净化系统烟尘典型化学组成/%

Table 1 Chemical compositions of dusts in flue gas cleaning system											
冶炼厂	炉型	位置	Cu	Fe	Pb	Zn	As	S	SiO ₂	参考文献	
		上升烟道	10-20	31-42	2-3	7-9		6-9	4-7	[12]	
Kosaka		余热锅炉	18-21	22-25	8-12	8-9	/	7-9	3-4		
		静电除尘器	12-14	10-12	15-19	9-14		9-10	1-1.5	1-1.5	
Kosaka		余热锅炉	12.6	11.6	15.9	7.9	1.7	9.0 /	,	[10]	
		静电除尘器	10.2	8.9	21.6	2.7	9.3		/	[12]	
Kennecott	闪速炉	静电除尘器	28.7	19.9	0.8	0.9	1.7	7.4	8.4	[12]	
Bulgarian		余热锅炉	22-26	18-30	0.1-2.1	0.5-4.4	/	3-14	8-12	[13]	
A冶炼厂		余热锅炉	23.8	24.8	6.1	3.3	/	10.8	9.9	[14]	
四 小子 子 小		余热锅炉	29.2	18.3	3.6	2.8	2.5	15.8	/	[15]	
阳谷忤兀		静电除尘器	25.6	16.6	2.9	3.3	4.2	15.9	/		
江西贵溪		余热锅炉	17.4	13.7	0.3	4.7	4.1	10.5	4.1	[16]	
Naoshima		余热锅炉	44.1	7.1	3.4	2.0	1.7	/	/	[17]	
Naoshima	三菱炉	静电除尘器	14	3	10	4	2.7	/	/	[17]	
Kidd Creek		静电除尘器	10.6	6.0	26.2	21.3	1.8	/	/	[13]	
国内B冶炼厂		余热锅炉	27.7	15.2	5.4	2.6	7.9	13.6	/	[15]	
	底吹炉	静电除尘器	19.7	2.2	12.2	2.2	14.3	14.1	/		
中原黄金		余热锅炉	33.4	2.9	3.1	1.1	/	14.6	1.5	[18]	

注:"/"表示文献中未提及

文献报道的烟尘物相组成见表 2,可以看出, 熔炼过程中,同炉型不同位置产生的烟尘因温度 和气氛等条件的变化,物相组成也发生明显变 化。对于多数熔炼炉,上升烟道与余热锅炉连接 处温度为 1200 ℃ 左右,余热锅炉辐射段出口温度 为 700 ℃ 左右,对流段出口温度大约 400 ℃^[13,21]。 总体来看,在上升烟道阶段,烟尘主要发生硫化 物的氧化反应生成金属氧化物;烟尘进入余热锅 炉辐射段,部分金属氧化物开始发生硫酸盐化; 进入对流段,烟尘硫酸盐化加剧,静电除尘器阶段,烟尘完全硫酸盐化。

研究发现,在上升烟道和余热锅炉辐射段烟 尘中主要物相为 Cu 和 Fe 的氧化物(Fe₃O₄、Fe₂O₃、 CuFe₂O₄、Cu₂O)及部分硫化物,由于温度的降低 和氧分压的升高,辐射段烟尘内存在少量 Cu、 Fe 硫酸盐和 Fe 硅酸盐^[13];烟尘由辐射段向对流段





Та

行进过程中温度进一步降低,在氧化硫化气氛条 件下,氧化物相减少,硫酸盐相开始增多,此时 烟尘多为直径在 10~80 μm 之间的熔融态或半熔 融态的球形或类球形颗粒^[22],呈现出核壳结构, 内核由 CuFe₂O₄和 Fe₂O₃等氧化物组成,外壳由 CuSO₄等硫酸盐组成^[12],烟尘主要物相为 CuFeO₂、 Fe₃O₄、CuFe₂O₄和 CuSO₄相^[14,19],同时含有大量 Pb、Zn、As等硫酸盐凝聚成的小颗粒^[22];通烟 尘流动至静电除尘器内部时铜铁氧化物基本消 失,烟尘基本上都为 10 μm 以下的球形硫酸盐小 颗粒^[20-23]。不同炉型的相同位置,烟尘的元素组成 大致相同,但由于铜精矿品位、温度和气氛等条 件的不同,物相的组成有一定的差异。

	表 2	不同位置烟尘的物相组成
ble 2	Phase c	composition of dusts at different position

ruble 2 - Thuse composition of dusts at anterent positions									
冶炼厂	炉型	上升烟道	余热锅炉	静电除尘器	参考文献				
Kosaka	闪速炉	Cu_2S , ZnO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4	PbS、CuFe ₂ O ₄ 、Fe ₃ O ₄	PbSO ₄ , ZnSO ₄ , Cu ₂ SO ₄ , Fe ₃ O ₄	[12]				
Kennecott	闪速炉	/	/	PbSO ₄ , ZnSO ₄ , Cu ₂ SO ₄	[12]				
Kidd creek	三菱炉	/	Cu_2O , $CuFe_2O_4$, $PbSO_4$, ZnSO ₄ , Cu_2SO_4	PbSO ₄ , ZnSO ₄ , Cu ₂ SO ₄	[12]				
Naoshima	三菱炉	$PbS Cu_2S$	Cu_2S , Cu_2SO_4 , $CuFe_2O_4$	PbSO ₄ , ZnSO ₄ , Cu ₂ SO ₄	[17]				
Ashio	闪速炉	/	As ₂ O ₅ , Cu ₂ S, PbS, Cu ₂ SO ₄ , Fe ₃ O ₄	/	[19]				
Noranda	诺兰达炉	/	/	PbSO ₄ , ZnSO ₄ , Cu ₂ SO ₄ , Fe ₃ O ₄	[20]				

注:"/"表示文献中未提及

1.2 烟气处理系统结瘤物成分及物相特点

铜熔炼过程中,由于温度、气氛的差异性,烟尘在不同位置形成的结瘤物物相组成各不相同^[24-26]。结瘤物物相组成见图 2,由图 2可以看出,在上升烟道,结瘤物主要由 Fe₃O₄、CuFeO₂、Cu₂O 以及未反应完全的硫化铜精矿颗粒构成;在余热锅炉内部,结瘤物物相开始发生变化,辐射段结瘤物物相与上升烟道相比,硫化铜颗粒消失,Cu 与 Fe 反应生成 CuFeO₂,同时发生部分硫酸盐化生成 Cu、Pb 等硫酸盐;在对流段,硫酸盐化过程加剧,物相以硫酸盐为主。可以发现,结瘤物的成分和物相与同位置对应的烟尘的成分和物相较为相似,变化规律也基本一致。

然而结瘤生成过程中因结瘤物内部存在温度 梯度且各物相化学反应时间不同,导致结瘤物产 生分层现象。Fernández等^[24]通过对闪速熔炼炉上 升烟道与余热锅炉接口处的结瘤物进行分析,发 现烟道与锅炉接口处生成两种类型的结瘤物,第 一种类型主要物相为 Fe_3O_4 、 $CuFeO_2$ 、少量的 Cu_2O 和金属铜,第二种类型主要物相为 Fe_2SiO_4 、 Cu_2S 和 Fe_3O_4 ,说明第二种结瘤物氧化不充分或





夹带了未反应完全的铜精矿颗粒。对结瘤物进行 电镜分析,发现结瘤物中磁铁矿沿着解理方向, 逐渐被铁酸亚铜取代。

研究人员通过对闪速炉余热锅炉结瘤物进行 分析,发现辐射段结瘤物的主要组成元素为 Cu、 Fe、O和S,同时还有少量的K、Al、Pb、Zn和 As; 主要物相为尖晶石、铁酸亚铜和氧化铁; Miettinen 等^[12] 发现结瘤物自余热锅炉内壁 (受热 面)向烟气侧形成了Cu₂O·Fe₂O₃+Fe₃O₄、硫酸盐的 分层结构,而 Stefanova 等^[25]发现结瘤物形成了 Fe₃O₄、CuFe₅O₄相的分层结构,主要是由于铜冶 炼厂家之间的工艺条件、精矿原料等的不同所导 致。对流段结瘤物较脆,分为完全硫酸盐化区域 和未完全硫酸盐化区域两部分,完全硫酸盐化区 域主要物相为 CuSO₄,未完全硫酸盐化区域呈核 壳结构,内核为Cu₂O·Fe₂O₃,外壳为CuSO₄^[12]。 将余热锅炉入口与出口处的结瘤物进行比较,发 现了结瘤物从氧化物到硫酸盐的明显转变,在三 菱熔炼炉余热锅炉中也发现了相似的结果[26]。

1.3 烟气处理过程结瘤物形成机理

1.3.1 烟尘颗粒向烟道受热面的输运、粘结及聚 集生长过程

基于对文献中熔炼炉烟尘和结瘤物的综合分析,烟尘结瘤的起始状态和粘结形式主要表现为 以下两种^[12,27]:①熔融态或半熔融态的机械烟尘 在水冷壁上的直接粘结;②Pb、Zn、As、K等易 挥发性杂质从烟气中的冷凝粘结。

(1)烟尘迁移输运机理^[28]:烟气中漂浮的烟 尘颗粒向受热面输运是烟道结瘤的重要环节,烟 尘颗粒的输运机理主要有三类: ① 尺寸小于 1 μm 烟尘颗粒和 Pb、Zn、As、K、Na 等易挥发性杂质 气相灰分的费克扩散、小粒子的布朗扩散和湍流 旋涡扩散; ② 尺寸小于 10 μm 烟尘颗粒的热迁 移,在烟道内温度梯度的作用下,小粒子从烟道 中心高温区向内壁低温区运动; ③ 尺寸大于 10 μm 烟尘颗粒的惯性迁移,特别是当含尘烟气转向 时,具有较大惯性动量的烟尘颗粒离开气流而撞 击到受热面。

(2)粘结与积聚生长过程^[12,24,28]:烟尘在受 热面上的粘结和积聚可分为三个不同的阶段。①在 粘结发生的初期,半熔融态烟尘到达受热面后, 其热量快速通过烟道内壁释放,烟气急速凝固结 瘤,形成了初始沉积层;②随着结瘤层的逐渐增 厚,沉积界面向烟气中心移动,界面处的温度逐 步升高,后续迁移到界面处的烟尘降温速率大幅 减缓,此时形成的沉积层将继续发生低温物相转 变;③当沉积界面温度最终达到烟尘软融温度 时,结瘤物呈现熔融滴落状态,结瘤物与烟气之 间达到热稳定状态,如上升烟道与余热锅炉连接 处的烟道结瘤即为此状态。

1.3.2 烟尘结瘤物冷却过程的物相转变

烟尘在往烟道内壁迁移过程及到达粘结面 后,烟尘之间相互碰撞,发生交互反应,同时随 着温度的逐步下降,其物相也发生转变,其主要 组元 Cu₂O-FeO_x-SiO₂的物相转变过程如图 3^[29]。 结瘤物中 Fe₃O₄ 最先形成,磁铁矿的来源一是机械 烟尘携带,二是烟尘中的 Fe 化合物发生氧化反应 生成。随着烟尘的不断粘结,结瘤物内部的 Cu 和





Fe氧化物发生反应生成 CuFeO₂, Fe₃O₄逐渐被 CuFeO₂取代。烟气处理系统内部的温度不足以熔 化 Fe₃O₄等高熔点物质,反而为各种化学反应提供 良好的条件,促进不同物质的生成、富集、重结 晶。且结瘤物内部存在温度梯度,随着反应的不 断进行,结瘤物内部不同区域物相发生明显区 别,外表呈现分层现象。烟气处理系统后段的硫 酸盐是 Cu、Pb、Zn等在内部气氛和 600~800 ℃ 温度条件下发生硫酸盐化生成的^[27]。

2 烟尘结瘤控制的主要方法及技术

火法炼铜烟气系统中上升烟道及余热锅炉结 瘤物问题一直困扰铜冶炼行业,特别是造锍熔炼 系统更为突出。目前控制烟尘结瘤的理论研究公 开报道相对较少,而冶炼企业的工业实践报道较 多。其控制策略主要包括源头预防、过程控制、 末端治理三种,应用较多的方式有烟尘硫酸盐 化、上升烟道出口增设天然气烧嘴、机械振打、 定期爆破清理等,近年来部分企业尝试采用喷入 抑制剂的方法,但不同企业的应用效果存在较大 差异性。

(1)源头预防。从烟尘成分及结瘤机理可以 看出,烟尘中的 Pb、Zn、As、Cd等易挥发元素 是影响烟尘粘结特性的主要因素之一^[30],故在满 足正常生产的前提下,通过控制冶炼原料成分特 别是降低铜精矿中易挥发杂质元素的含量,从源 头减少烟尘和烟气中易挥发元素的量^[31-32]。另一方 面,通过工艺条件的控制,减少造锍熔炼过程物 理夹带烟尘的发生率,以降低烟气净化系统中烟 气的含尘率,是减少烟尘粘结的有效方法^[33]。如 闪速熔炼中烟尘率通常在 8% 左右^[34],而底吹炉、 澳斯麦特炉、侧吹炉等熔池熔炼炉的烟尘率通常 在 1%~3%^[35],通过精矿制粒或水分控制等方法, 可进一步降低烟尘率指标^[36]。

(2)过程控制。铜冶炼烟气进入烟气处理系统后温度逐渐降低,基本变化情况为熔炼炉
(1200~1350℃)—上升烟道(1100~1250℃)—
余热锅炉辐射段(1100~700℃)—余热锅炉对流段(700~350℃)—静电除尘器(~350℃)。
烟尘结瘤较为严重的区域处于上升烟道出口、余热锅炉辐射段和对流段,结瘤问题的产生主要是由于在一定气氛和温度条件下,烟尘部分呈液相

形态存在,在烟气处理系统局部区域发生烟尘间 相互碰撞凝并生长或烟尘与烟气处理设备内壁的 碰撞粘结。因此,为了减少烟尘结瘤物的形成和 积累,通常可采用两条思路:

 局部升温,辅助以高熔点物相还原,使烟 尘或结瘤物熔融,从而消除结瘤物,如局部升温 法、焦粒/煤粉还原法等。

①局部升温法^[37]: 在烟尘结瘤最为严重的余 热锅炉入口处,增设天然气烧嘴(或油枪),一 方面利用燃烧产生的热量熔化结瘤物,另一方面 利用天然气不完全燃烧生成的一氧化碳对结瘤物 中高熔点氧化物如 Fe₃O₄进行还原,以降低结瘤物 的熔化温度而加速消除。

②焦粒/煤粉还原^[38]:通过投加焦粒或喷入煤 粉,利用其中的 C 和产生的 CO 还原结瘤物中的 Pb、Zn、Fe 等金属氧化物,以使其在所处烟气温 度下熔融而返回沉淀池或熔池中。主要反应方程 如下:

$$2C(s) + O_2(g) = 2CO(g)$$
 (1)

 $MeO(s) + CO(g) = Me(s) + CO_2(g)$ (2)

 $Fe_3O_4(s) + CO(g) = 3FeO(s) + CO_2(g)$ (3)

该方法在铜冶炼企业得到较为广泛的应用, 在一定程度上降低了余热锅炉入口处的结瘤物生 长速率,然而该方法的应用效果稳定性不佳,部 分熔融产物流入余热锅炉辐射段,凝固堆积难以 清理。

2)通过改变烟尘成分、烟气气氛和温度条件,减少烟尘中液态粘结相的生成,降低烟尘粘
 结性,如烟尘硫酸盐化法、添加结焦抑制剂法;

①烟尘的硫酸盐化^[39]: 主要通过增强烟气中 的氧势,使烟尘中未反应完全的硫化物发生充分 氧化,同时在烟气温度低于 800 ℃时,氧化物烟 尘与烟气中的二氧化硫和氧气发生反应生成金属 硫酸盐,如 CuSO₄、PbSO₄、ZnSO₄等,盐化后的 烟尘粘结性大为改善,成为"不粘结烟尘"^[40]。以 铜为例,主要发生如下化学反应:

$$SO_2(g) + 1/2O_2(g) = SO_3(g)$$
 (4)

 $Cu_2O(s) + 2SO_3(g) + 1/2O_2(g) = 2CuSO_4(s)$ (5)

 $Cu_2 S(s) + 3O_2(g) + SO_2(g) = 2CuSO_4(s)$ (6)

 $Cu_2O(s) + 2SO_2(g) + 3/2O_2(g) = 2CuSO_4(s)$ (7)

该方法操作简洁易行,有效地降低了余热锅

炉对流段的烟尘粘结性,目前在工业上应用较为 广泛。然而对于现行 30%~40% 的高 SO₂ 浓度烟 气而言,提高烟气氧势也将导致 SO₃ 发生率升 高、烟气露点升高、设备易发生低温腐蚀、废酸 量增大等不良后果;此外,硫酸盐的形成一般需 要在相对较低的温度区间,对于烟气温度较高的 上升烟道及余热锅炉辐射段来说,效果不是太 显著。

②结焦抑制剂^[41]:通过加入一定量的抑制剂 成分,使之与烟尘发生化学反应,消除或减少原 有液相的生成,形成高熔点化合物,降低烟尘粘 结性。并使烟道结瘤物性质从原来的坚硬致密转 变为疏松多孔,弱化结焦物与金属表面的连接, 在重力或机械振打作用下剥离脱落。

近年来,国内外几家公司开发了商用抑制 剂,并在铜冶炼企业进行了推广试用。从成分来 看,各家公司差异性较大,一般在上升烟道合适 位置喷入粉末状抑制剂,喷入量约为烟尘量的 1%~3%。从应用效果来看,抑制剂的使用在一定 程度上改善了烟尘的物理化学性质,消减了烟道 结瘤物或使其易于清理。但是由于不同冶炼企业 的原料、炉型、工艺条件存在差异性,抑制剂的 使用效果波动性大,且现有商业抑制剂采购成本 较高,仅有个别企业间歇使用。

(3)末端治理。为了尽量减少烟道结瘤物对 生产造成的负面影响,需对形成的结瘤物进行清 理,主要有机械振打和爆破法两种。机械振打^[42] 主要是在余热锅炉侧壁上安装机械振打装置,在 振打瞬间使受热面产生强烈震动,使结瘤物剥 落。爆破法^[43]主要是在结瘤物积累较严重时,利 用停炉检修间隙,使用炸药定向爆破清除结瘤 物。这两种方法几乎是目前铜冶炼企业标配的终 极措施,机械振打对于松散多孔结瘤有一定效 果,但仍然不能阻止半熔融烟尘的粘结积累。爆 破法需要停炉检修,影响企业的正常生产,清理 过程费时费力,存在一定的安全隐患。

3 总结与展望

近年来,中国精炼铜产量逐年增长,2020年 电解铜产量达到930万t,多个大型铜冶炼项目即 将建成投产,其中大部分为精矿冶炼企业。从原 料来看,进口铜精矿所占比例有进一步扩大的趋 势,由于资源供给的紧张,企业的原料来源更加 多元化,各种低品位和杂质含量高的复杂矿也被 广泛使用,导致烟气处理系统的结瘤问题更加突 出,对烟气处理系统的稳定高效运行产生更为严 峻的挑战,研究解析烟尘粘结机理,开发抑制烟 尘结瘤的新方法和技术尤为重要。

烟气处理系统中烟尘的成分物相变化规律和 烟尘粘结的机理已有初步的认识。烟尘在上升烟 道中主要物相为铜铁氧化物及少量未反应的硫化 物,烟尘由上升烟道向余热锅炉行进过程中,硫 化物基本被氧化完全,与原有氧化物一起向硫酸 盐转变,形成核壳多层物相结构,到达静电除尘 器阶段几乎全部转变为硫酸盐。在上升烟道及余 热锅炉高温区,烟尘中少量的硫化物及部分低熔 点氧化物熔融,形成液相固相共存的状态,是烟 尘粘结和烟道结瘤的主因,而烟气中易挥发性成 分在降温过程中的冷凝析出是另外一个重要因 素。然而,已有文献中烟尘粘结机理的研究主要 是通过分析烟气系统各阶段灰斗烟尘和结瘤物物 相形貌的变化进行综合判断。但是,灰斗烟尘样 品的温度普遍较低,其在沉降分离与降温过程中 实际上会发生物相的转变,不能完全代表高温下 的烟尘物相状态,因此,有必要通过急冷方式对 不同阶段高温烟尘样品进行原位取样研究。此 外,烟尘的实际动态粘结过程未见到直接的在线 观测证据。

从结瘤控制技术的应用效果来看,铜冶炼企 业通过多种手段并用,如天然气局部升温、烟尘 硫酸盐化、机械振打等,一定程度上确实起到了 控制结瘤的效果,但还不能完全解决结瘤问题。 受制于越来越复杂的原料成分, 源头成分控制的 手段将愈加难以奏效;通过降低烟尘率的方案仍 然具有一定的发展空间,特别是闪速熔炼的烟尘 率普遍较高,存在较大的改进空间,但目前的控 制方法相对比较粗放,公开报道中很少见到造锍 熔炼过程烟尘生成机理和控制技术方面较为深入 的研究工作:烟道结瘤的过程控制方法中,局部 升温配合烟尘还原的方法在实践中证明确实起到 了缓解结瘤物生长速率的作用,但熔融物在余热 锅炉辐射段冷凝积累的问题需要进一步研究完 善,同时应综合确定天然气和空气比例、流速, 使二者配比处于放热量最大的区间;利用结焦抑 制剂对烟尘进行改质看起来是一种很有前景的方 法,目前常用的思路是通过抑制剂与熔融态的烟 尘颗粒反应得到不易粘结的高熔点化合物,减少 结瘤物的形成,但由于不同冶炼厂的原料和工艺 条件不同,甚至同一冶炼厂不同时期的原料和工 艺条件也不相同,所以抑制剂成分的设计需要因 厂制宜,因时制宜。温度是烟道结瘤主要因素之 一,因此可以适当降低上升烟道内烟气温度,如 喷入抑制剂或引入少量低温烟气均可,使烟尘主 体凝固,减小烟尘粘结性,但对烟气系统的附带 影响和实际效果有待进一步研究验证。

参考文献:

[1] 杨俊奎, 徐斌, 马永鹏, 等. 铜冶炼开路烟尘综合回收研究 现状[J]. 矿产综合利用, 2019(5):9-16.

YANG J K, XU B, MA Y P, et al. Research status of comprehensive recovery of open-circuit dusts in copper smelter[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(5):9-16.

[2] 吕旭龙, 衷水平, 印万忠, 等. 某铜冶炼企业冶炼炉渣配矿 浮选试验研究[J]. 矿产综合利用, 2019(1):114-118.

LV X L, ZHONG S P, YIN W Z, et al. Experimental study on flotation of different proportion smelter slag in a copper smelting enterprise[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(1):114-118.

[3] 余 彬, 张 鑫, 王礼珊. 铜冶炼急冷转炉渣与缓冷电炉渣混 合浮选生产实践[J]. 矿产综合利用, 2019(1):127-129.

YU B, ZHANG X, WANG L S. Production practice of the mixed flotation of the copper smelting quench slag and the slow-cooling electric slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(1):127-129.

[4] 李涛, 刘晨, 佘世杰. 铜渣中铁铜回收的试验研究[J]. 矿 产综合利用, 2020(2):145-150.

LI T, LIU C, SHE S J. Research on recovery of iron and copper in copper slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2):145-150.

[5] Samuelsson C. Controlled dust separation, Theoretical and experimental study of the possibilities of controlled dust separation in copper producing processes[D]. Luleå University of Technology, 1999.

[6] Samuelsson C. Characterization of copper smelter dusts[J].CIM Bulletin, 2005, 94(1051):111-115.

[7] Kang Y C, Park S S. Making improvements in smelting capacity at Onsan copper smelter[J]. JOM, 1997, 49(10):44-46.

[8] 周俊, 陈卓, 周孑民. 闪速炼铜中烟尘的形成过程[J]. 有色金属 (冶炼部分), 2020(2):1-8.

ZHOU J, CHEN Z, ZHOU J M. Process of dust generation in copper flash smelting[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2020(2):1-8.

[9] 张荣良, 丘克强, 谢永金, 等. 铜冶炼闪速炉烟尘氧化浸出 与中和脱砷[J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2006, 37(1):73-78.

ZHANG R L, QIU K Q, XIE Y J, et al. Treatment process of dust from flash smelting furnace at copper smelter by oxidative leaching and dearsenifying process from leaching solution[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2006, 37(1):73-78.

[10] Steinacker S, Antrekowitsch J. Thermodynamic considerations for primary copper flue dust[J]. Erzmetall, 2015, 68(6):328-335.

[11] Samuelsson C, Bo Björkman. Dust forming mechanisms in the gas cleaning system after the copper converting[J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1998, 27(2):64-72.

[12] Miettinen E. Thermal conductivity and characteristics of copper flash smelting flue dust accretions[D]. Helsinki University of Technology, 2008.

[13] Markova Ts, Boyanov B, Pironkov S, et al. Investigation of dusts from waste-heat boiler and electrostatic precipitators after flash smelting furnace for copper concentrates[J]. Journal of Mining and Metallurgy, 2000, 36(3-4):195-208.

[14] Iliev P, Stefanova V, Shentov D, Thermodynamic analysis of the sulphatization processes taking place in a dust-gas flow from flash smelting furance[J]. Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 2016, 51(3): 335-340.

[15] Chen Y, Zhao Z, Taskinen P, et al. Characterization of copper smelting flue dusts from a bottom-blowing bath smelting furnace and a flash smelting furnace[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2020(51):2596-2608.

[16] 余齐汉, 刘海泉, 邱树华. 闪速熔炼排烟系统烟尘硫酸盐 化技术的应用[J]. 有色冶金设计与研究, 2015, 36(2):22-26.

YU Q H, LIU H Q, QIU S H. Application of dust sulfation technology of flash smelting flue gas exhaust system[J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2015, 36(2):22-26.

[17] Swinbourne D R, Simak E, and Yazawa A. Accretion and dust formation in copper smelting-thermodynamic considerations[C]. // Sulfide Smelting . Seattle: TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), 2002: 247-259. [18] 郭引刚, 韩战旗, 王伯义, 等. 铜闪速吹炼烟道口结焦原因分析及控制实践[J]. 中国有色冶金, 2018, 47(5):27-28,33.

GUO Y G, HAN Z Q, WANG B Y, et al. Causal analysis of coking at flue hole in copper flash smelting process and its control practice[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2018, 47(5):27-28,33.

[19] Kurosawa T, Yagishi T, Togo K, et al. On the several problems of dust in the copper dmelting[J]. Transactions of National Rresearch Institute for Metals, 1973, 15(3):34-44.

[20] Kim J Y, Lajoie S, Godbehere P. Characterization of copper smelter dusts and its effect on metal recovery[C]. // Waste Processing and Recycling in Mineral and Metallurgical Industries II, Vancouver, Canada: CIM, 1995: 221-234.

[21] Yang Y. Computer simulation of gas flow and heat transfer in waste-heat boilers of the outokumpu copper flash smelting process[J]. Acta Polytechnica Scandinavica Chemical Technology. 1996, 38(242): 1-135.

[22] Balladares E, Kelm U, Helle S, et al. Chemical mineralogical characterization of copper smelting flue dust[J]. Dyan, 2014, 81(186):11-18.

[23] Morales A, Cruells M, Roca A, et al. Treatment of copper flash smelter flue dusts for copper and zinc extraction and arsenic stabilization[J]. Hydrometallurgy, 2010, 105(1-2):148-154.

[24] Fernández-Caliani J C, Moreno-Ventas I, et al. Mineral chemistry and phase equilibrium constraints on the origin of accretions formed during copper flash smelting[C]. Minerals & Metallurgical Processing, 2017, 34(1): 36-43.

[25] Stefanova V, Shentov D, Mihailova I, et al. Investigation of the phase composition of accretions formed into WHB under flash smelting of copper concentrate[J]. Russian Journal of Non-ferrous Metals, 2012, 53(1):26-32.

[26] Evans J P, Mackey P J, Scott J D. Impact of gas cooling techniques on smelter dust segregation[C]. // Smelter process gas handling and treatment. Warrendale, PA: TMS, 1991: 189-214.

[27] 罗绍宏, 谭湘庭. 铜精矿熔炼炉烟道结瘤机理探讨[J]. 有色金属(冶炼部分), 1980(4):18-23.

LUO S H, TAN X T. Discussion on the mechanism of nodulation in the flue of copper concentrate smelting furnace[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 1980(4):18-23.

[28] 张泽发. 结焦抑制剂在铜冶炼中的应用 [C]// 中国有色 金属学会, 首届全国红土镍矿冶炼技术研讨会, 浙江, 2012:

153-156.

ZHANG Z F. Application of coking inhibitor in copper smelting[C]// Chinese Society of Nonferrous Metals, The First National Laterite Nickel Smelting Technology Symposium, Zhejiang, 2012: 153-156.

[29] Hidayat T, Henao H M, Hayes P C, et al. Phase equilibria studies of the Cu-Fe-O-Si system in equilibrium with air and with metallic copper[J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2012, 43(5):1034-1045.

[30] 郑春到, 林东和. 闪速熔炼系统 As、Sb、Bi、Pb 的走向 分布[J]. 中国有色冶金, 2015, 44(3):15-18.

ZHENG C D, LIN D H. As, Sb, Bi, Pb flow direction and distribution in flash smelting system[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2015, 44(3):15-18.

[31] 王智, 郭学益, 王海滨, 等. 多元炉上升烟道结焦的分析 与讨论[J]. 资源再生, 2018, 196(11):50-52.

WANG Z, GUO X Y, WANG H B, et al. Analysis and discussion about accretion in the uptake of SLS[J]. Resource Recycling, 2018, 196(11):50-52.

[32] 甘聪. 闪速熔炼炉排烟系统粘结影响因素分析及控制措施[J]. 中国有色冶金, 2019(2):45-48.

GAN C. Analysis and control measures of affecting factors on the caking in fume exhaust of flash furnace[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2019(2):45-48.

[33] 马永明. 铜冶炼烟尘工艺及其性质分析控制[J]. 中小企 业管理与科技, 2019(29):137-138.

MA Y M. Analysis and control of copper smelting soot process and its properties[J]. Management & Technology of SME, 2019(29):137-138.

[34] 陈汉春. 闪速熔炼的现状与进展[J]. 中国有色冶金, 1997, 26(2):1-7.

CHEN H C. Present situation and development of flash smelting[J]. China Nonferrous Metallurgy, 1997, 26(2):1-7.

[35] 冯治兵, 潘小龙. "白银炼铜法" 双侧吹富氧熔池熔炼工 艺发展综述[J]. 世界有色金属, 2018(11):1-3.

FENG Z B, PAN X L. "Baiyin copper smelting" oxygen enrichment molten pool melting process development[J]. World Nonferrous Metals, 2018(11):1-3.

[36] 骆时雨.降低闪速炉烟灰发生率[J].铜业工程, 2018(4):41-44.

LUO S Y. Reduce the occurrence rate of flash furnace soot[J]. Copper Engineering, 2018(4):41-44.

[37] 吴建华. 奥托昆普型闪速炉上升烟道粘结处理实践[J]. 湖南有色金属, 2017, 33(4):33-35.

WU J H. Practice of upward flue bonding treatment of outokumpu type flash furnace[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2017, 33(4):33-35.

[38] 张鑫, 惠兴欢, 朱江, 等. 控制艾萨炉余热锅炉过渡段结 渣的生产实践[J]. 中国有色冶金, 2013, 42(3):12-14,18.

ZHANG X, HUI X H, ZHU J, et al. Production practice of controlling slagging in transition section of heat recovery steam generator of ISA furnace[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2013, 42(3):12-14,18.

[39] 周俊. 闪速炉废热锅炉结灰与 SO₃ 发生的原因分析[J]. 有色金属(冶炼部分), 2003(1):17-20.

ZHOU J. Analysis on dust accretion and SO₃ formation in flash smelting furnace waste heat boiler[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2003(1):17-20.

[40] Maeda Y, Inoue H, Hoshikawa Y, et al. Current operation in kosaka smelter [C]. // Sulfide smelting: current and future

practices . U. S. A. : TMS , 1998: 305.

[41] 刘贤龙, 姜志雄, 赵祥林, 等. 降低澳斯麦特炉系统烟道 结焦的生产实践 [J]. 有色冶金节能, 2018(34), 190(3): 13-17.

LIU X L, JIANG Z X, ZHAO X L, et al. Production practice of reducing uptake flue coking of ausmelt furnace system[J]. Energy Saving of Non-ferrous Metallurgy, 2018(34), 190(3): 13-17.

[42] 张尧, 李坎. 余热锅炉振打清灰装置的设计[J]. 余热锅炉, 2013(2):17-19.

ZHANG Y, LI K. The design of the vibrating ash removal device of the waste heat boiler[J]. Waste Heat Boiler, 2013(2):17-19.

[43] 唐信来, 雷玲, 孙向阳, 等. 高温闪速炉炉结爆破拆除[J]. 爆破, 2008, 25(4):77-78.

TANG X L, LEI L, SUN X Y, et al. High-temperature furnace guitar flash blasting[J]. Blasting, 2008, 25(4):77-78.

Characteristics of Heavy Metal Dusts in the Copper Matte Smelting Process and Progress in Accerations Control Technology

Tan Shaosong¹, Ma Shuai¹, Fan Youqi^{1,2}, Zhu Jinxin¹, Chen Shiliang¹

(1.School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology Ma'anshan, Anhui, China; 2.Anhui University of Technology, Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction and Comprehensive

Utilization of Ministry of Education, Ma'anshan, Anhui, China)

Abstract: As one of the core technologies for copper smelting, matte smelting produces high-temperature flue gas with high SO₂ concentration during the smelting process, which carries a large amount of dusts containing Cu, Pb, Zn, As and other harmful heavy metals. In industry, with the change of temperature and atmosphere in different parts of the flue gas system, the properties of the flue gas will hange gradually, and it will be separated from the flue gas gradually under the action of gravity and static electric field. However, some dust adhesion at high temperatures to rise and waste heat boiler flue wall or on the heat exchange tube, forming solid accerations, result in the boiler in thermal efficiency is lower, the gas flow crossing section decreases and increasing the risk of a harmful dust pollution of heavy metals. Therefore, studying the characteristics of copper smelting and the bonding behavior, accerations development of control technology has become the focus of the industry. The paper intends to compare and analyze the dust and accerations substance physical characteristics in different stages of the flue gas treatment system in different copper smelting processes by sorting out existing research work, and conclude and analyze the laws of composition phase change and accerations substance formation mechanism. At the same time, the progress of accerations control technology in industry is compared and reviewed, and some suggestions are put forward. **Keywords:** Copper matte smelting process; Dusts; Heavy metals; Accerations